

012779968

WPI Acc No: 1999-586194/**199950**

XRAM Acc No: C99-171244

XRPX Acc No: N99-433226

Luminescent material and organic electroluminescent element manufactured using it

Patent Assignee: OKI ELECTRIC IND CO LTD (OKID)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 11256148	A	19990921	JP 9861256	A	19980312	199950 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9861256 A 19980312

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 11256148	A	18		C09K-011/06	

Abstract (Basic): JP 11256148 A

A luminescent material (P1) contains phosphorescent material (A) that has a phosphorescence emission intensity higher than that of benzophenone and rare earth metal complex (B), and (A) has a level of triplet higher than the level of triplet of ligand of (B).

Also claimed is an organic electroluminescent element (P2) that has an anode, organic emission layer, and cathode, and the organic emission layer has been composed of (P1).

USE - (P1) is suitable as a material for organic emission layers of organic electroluminescent elements, partic. for mfg. (P2).

ADVANTAGE - (P1) utilizes energy transferred to triplet exciton for emission.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(10)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-256148

(43)公開日 平成11年(1999)9月21日

(51)Int.Cl.*

C 09 K 11/06
H 05 B 33/14

識別記号

6 1 0
6 6 0

F I

C 09 K 11/06
H 05 B 33/14

6 1 0
6 6 0
B

審査請求 未請求 請求項の数19 O.L. (全 18 頁)

(21)出願番号

特願平10-61256

(22)出願日

平成10年(1998)3月12日

(71)出願人 000000295

沖電気工業株式会社

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号

(72)発明者 宮本 裕生

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気
工業株式会社内

(72)発明者 上川 真弘

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気
工業株式会社内

(72)発明者 池田 等

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気
工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 大垣 孝

(54)【発明の名称】 発光用材料およびこれを用いた有機EL素子

(57)【要約】

【課題】 三重項励起子へ移動したエネルギーを発光に
利用するための有機発光層の材料。

【解決手段】 ベンゾフエノンの燐光発光強度以上の燐
光発光強度を有する燐光発光物質と希土類錯体とを具え
ていて、かつこの燐光物質は希土類錯体の配位子の三重
項準位以上の三重項準位を有している物質である。

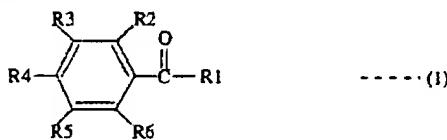
【特許請求の範囲】

【請求項1】 ベンゾフェノンの発光発光強度以上の発光発光強度を有する発光物質と希土類錯体とを具えており、かつ、

前記発光物質は、前記希土類錯体の配位子の三重項準位以上の三重項準位を有する物質であることを特徴とする発光用材料。

【請求項2】 請求項1に記載の発光用材料において、前記発光物質は、下記(1)式で示されるベンゾイル基若しくはベンゾイル基の複合基を含んでおり（ただし、下記(1)式のR1は置換若しくは非置換のアルキル基、または置換若しくは非置換のシクロアルキル基、または置換若しくは非置換のアシル基、または置換若しくは非置換のアリール基からなり、R2～R6それぞれは、水素、または置換若しくは非置換のアルキル基、または置換若しくは非置換のシクロアルキル基、または、置換若しくは非置換のアシル基、または置換若しくは非置換のアリール基であり、互いが同じでも、一部異なっても、全部異なってもよい。）を特徴とする発光用材料。

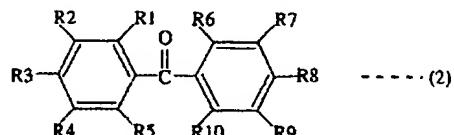
【化1】



【請求項3】 請求項1に記載の発光用材料において、前記発光物質が、下記(2)式で示されるベンゾフェノン若しくはベンゾフェノンの誘導体であること（ただし、下記(2)式のR1～R10それぞれは、水素、または水酸基、または置換若しくは非置換のアルキル基、

または置換若しくは非置換のシクロアルキル基、または置換若しくは非置換のアシル基、または置換若しくは非置換のアミノ基、またはニトロ基、または置換若しくは非置換のアルコキシ基、またはシアノ基、または置換若しくは非置換のアリール基であり、互いが同じでも、一部異なっても、全部異なってもよい。）を特徴とする発光用材料。

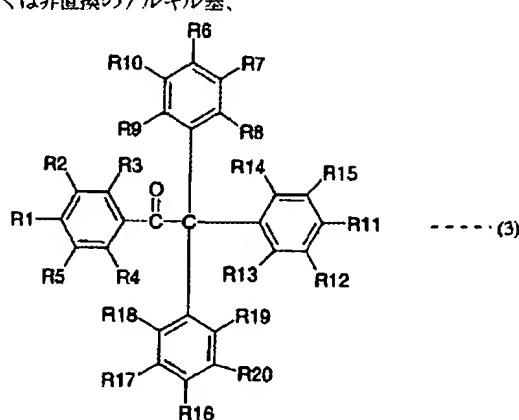
【化2】



【請求項4】 請求項3に記載の発光用材料において、前記ベンゾフェノンの誘導体を、2-アミノ-5-ニトロベンゾフェノン、4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、4-ベンゾイルビフェニル、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、および4-モルフォリノベンゾフェノンの群から選ばれる一種または二種以上の誘導体とすることを特徴とする発光用材料。

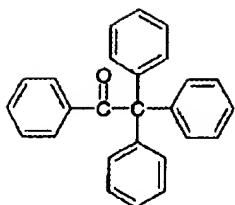
【請求項5】 請求項1に記載の発光用材料において、前記発光物質が下記(3)式で示されるトリフェニルアセトフェノンまたはその誘導体であること（ただし、下記(3)式のR1～R20それぞれは、水素、または水酸基、または置換若しくは非置換のアルキル基、または置換若しくは非置換のシクロアルキル基、または置換若しくは非置換のアシル基、または置換若しくは非置換のアリール基であり、互いが同じでも、一部異なっても、全部異なってもよい。）を特徴とする発光用材料。

【化3】



【請求項6】 請求項5に記載の発光用材料において、前記発光物質が下記(4)式で示される2, 2, 2-トリフェニルアセトフェノンであることを特徴とする発光用材料。

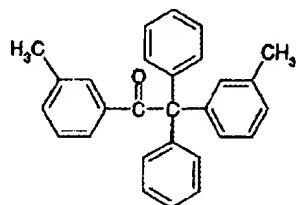
【化4】



----- (4)

【請求項7】 請求項5に記載の発光用材料において、前記燐光物質が、下記(5)式で示される[2,2-ジフェニル-2-(2-メチルフェニル)]エチロ-2-メチルフェノンであることを特徴とする発光用材料。

【化5】



----- (5)

【請求項8】 請求項1～7のいずれか一項に記載の発光用材料において、

前記希土類錯体が、 β -ジケトン配位子を有するユーロピウム錯体であることを特徴とする発光用材料。

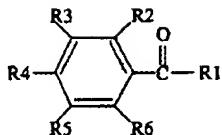
【請求項9】 陽極、有機発光層および陰極を具えた有機EL素子において、

前記有機発光層は、ベンゾフェノンの燐光発光強度以上の燐光発光強度を有する燐光物質と希土類錯体とを具え、かつ前記燐光物質は前記希土類錯体の配位子の三重項準位以上の三重項準位を有する物質であるような発光用材料で以て構成されていることを特徴とする有機EL素子。

【請求項10】 請求項9に記載の有機EL素子において、

前記燐光物質は、下記(1)式で示されるベンゾイル基若しくはベンゾイル基の複合基を含んでいること(ただし、下記(1)式のR1は置換若しくは非置換のアルキル基、または置換若しくは非置換のシクロアルキル基、または置換若しくは非置換のアシル基からなり、R2～R6それぞれは、水素、または置換若しくは非置換のアルキル基、または置換若しくは非置換のシクロアルキル基、または、置換若しくは非置換のアシル基、または置換若しくは非置換のアリール基であり、互いが同じでも、一部異なっても、全部異なってもよい。)を特徴とする有機EL素子。

【化6】

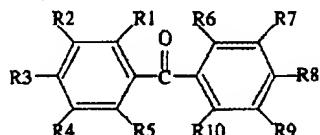


----- (1)

【請求項11】 請求項9に記載の有機EL素子において、

前記燐光物質が、下記(2)式で示されるベンゾフェノン若しくはベンゾフェノンの誘導体であること(ただし、下記(2)式のR1～R10それぞれは、水素、または水酸基、または置換若しくは非置換のアルキル基、または置換若しくは非置換のシクロアルキル基、または置換若しくは非置換のアシル基、または置換若しくは非置換のアミノ基、またはニトロ基、または置換若しくは非置換のアルコキシ基、またはシアノ基、または置換若しくは非置換のアリール基であり、互いが同じでも、一部異なっても、全部異なってもよい。)を特徴とする有機EL素子。

【化7】



----- (2)

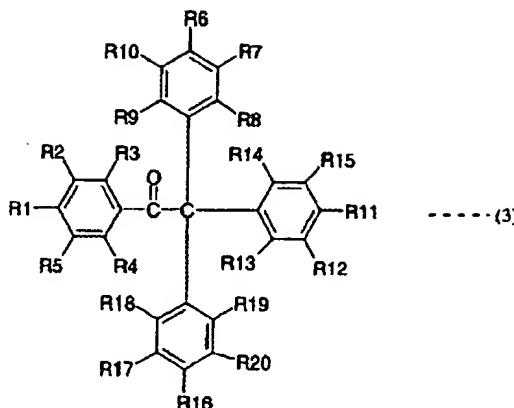
【請求項12】 請求項11に記載の有機EL素子において、

前記ベンゾフェノンの誘導体を、2-アミノ-5-ニトロベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4-ベンゾイルビフェニル、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、および4-モルフォリノベンゾフェノンの群から選ばれる一種または二種以上の誘導体とすることを特徴とする有機EL素子。

【請求項13】 請求項9に記載の有機EL素子において、

前記燐光物質が下記(3)式で示されるトリフェニルアセトフェノンまたはその誘導体であること(ただし、下記(3)式のR1～R20それぞれは、水素、または水酸基、または置換若しくは非置換のアルキル基、または置換若しくは非置換のシクロアルキル基、または置換若しくは非置換のアシル基、または置換若しくは非置換のアリール基であり、互いが同じでも、一部異なっても、全部異なってもよい。)を特徴とする有機EL素子。

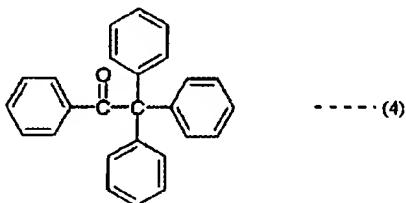
【化8】



【請求項14】 請求項13に記載の有機EL素子において、

前記発光物質が下記(4)式で示される2,2,2-トリフォニルアセトフェノンであることを特徴とする有機EL素子。

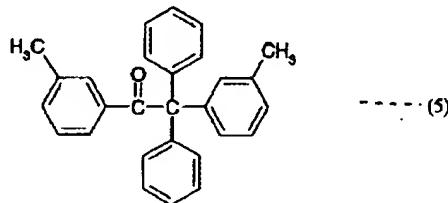
【化9】



【請求項15】 請求項13に記載の有機EL素子において、

前記発光物質が、下記(5)式で示される[2,2-ジフェニル-2-(2-メチルフェニル)エチロ-2-メチルフェノンであることを特徴とする有機EL素子。

【化10】



【請求項16】 請求項9～15のいずれか一項に記載の有機EL素子において、

前記希土類錯体が β -ジケトン配位子を有するユーロピウム錯体であることを特徴とする有機EL素子。

【請求項17】 請求項9～16のいずれか一項に記載の有機EL素子において、前記陽極と前記有機発光層との間に正孔輸送層を具えていることを特徴とする有機EL素子。

【請求項18】 請求項9～16のいずれか一項に記載の有機EL素子において、前記陰極と前記有機発光層との間に電子輸送層を具えて

いることを特徴とする有機EL素子。

【請求項19】 請求項9～16のいずれか一項に記載の有機EL素子において、

前記陽極と前記有機発光層との間に正孔輸送層を具え、かつ前記有機発光層と陰極との間に電子輸送層を具えていることを特徴とする有機EL素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、有機エレクトロルミネッセンス(以下、単に有機ELといふ。)素子に関するものであり、特に有機EL素子の有機発光層の材料に関するもの。

【0002】

【従来の技術】有機材料に電界を印加することにより得られる有機エレクトロルミネッセンスを利用した発光素子(有機EL素子)は、文献1(文献1:「Organic electroluminescent diodes」C.W.Tang and S.A.VanSlyk e,Appl.Phys.Lett.vol 51 No.12 pp913-915(1987)において、Tangらが、低電圧で高輝度の発光が得られる発光素子を実現させて以来、研究開発が活発に行われている。

【0003】文献1の有機EL素子は、陽極、正孔輸送層、有機発光層および陰極を具えた2層型のもので、陽極から注入された正孔と、陰極から注入された電子とが再結合して、この再結合によって発生するエネルギーによって有機発光層中の有機化合物が励起する。そして励起した状態から失活する際にその化合物固有の発光が放出される。文献1では、10V程度の直流電圧で、輝度1000cd/m²を越える面発光が得られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の有機EL素子においては、正孔および電子の再結合によって生じるエネルギーの大部分は熱として消費されてしまう。詳しく説明すると、正孔と電子との再結合によって、電気的に中性の分子励起子が生成される。発光はこの分子励起子を経由して起こっている。生成される分子励起子には、一重項励起子と三重項励起子とが混合して

いて、一重項励起子および三重項励起子は、一般的には1:3の割合で、三重項励起子の方が多く生成されていると言わわれている。また、発光に寄与する励起子は一重項励起子であって、三重項励起子は非発光性である。このため、三重項励起子は最終的には熱として消費されてしまい、生成率の低い一重項励起子から発光が生じている。したがって、有機EL素子においては、正孔と電子との再結合によって発生するエネルギーのうち、三重項励起子の方へ移動したエネルギーは大きい損失となっている。

【0005】よって、近年、三重項励起子へ移動したエネルギーを有効に発光に利用する研究がなされてきている。

【0006】例えば、文献2に記載されているように、希土類錯体と呼ばれる材料系は、配位子の三重項準位を経由して発光する（文献2：「Relations between Intramolecular Energy Transfer Efficiencies and Triplets State Energies in Rare Earth β -diketone Chelates」；S.Sato and M.Wada : Bull. Chem. Soc. Jpn. vol.43 pp 1955-1962(1970)）。また、三重項準位から他の三重項準位へのエネルギーの移動は電子のスピンの反転を伴うことなく容易に行われることから、文献3に開示されているように、キャリアの再結合で生じた三重項励起子のエネルギーを、希土類錯体の三重項準位へ移して、希土類錯体中の希土類イオンの発光として取り出すということが考えられている。これにより、有機EL素子の発光効率を飛躍的に向上させることができる（文献3：特開平8-319482号公報）。さらに、希土類錯体から発光を得るためにには、希土類錯体をドープしたホスト材料の三重項準位が希土類錯体の配位子の三重項準位よりも高くなるように各材料を選び、また、積層薄膜型EL素子を構成する場合においては、希土類錯体をドープしたホスト材料の三重項準位が他の薄膜層を構成する材料の三重項準位よりも低くなるように各層の材料を選ぶ必要がある。

【0007】しかしながら、たくさんの三重項準位を有する材料の中から上記の条件に合うようなホスト材料を具体的に特定するのは困難であった。

【0008】このため、三重項励起子へ移動したエネルギーを発光に利用するための好ましい有機発光層の材料の出現が望まれていた。

【0009】

【課題を解決するための手段】このため、この発明の発光用材料によれば、ベンゾフェノンの発光発光強度以上の発光発光強度を有する発光物質と希土類錯体とを具えている。そして、この発光物質は、希土類錯体の配位子の三重項準位以上の三重項準位を有する物質とする。

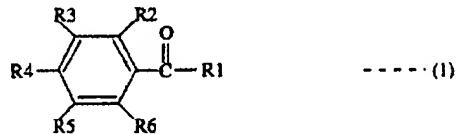
【0010】ここで、発光物質とは、三重項準位のエネルギー状態から基底一重項準位の状態への遷移に基づく発光の強度が他の物質に比べて高い物質とする。

【0011】この発光用材料を有機EL素子の有機発光層の材料として用いれば、陰極と陽極とから注入されたキャリアの再結合によって発生する三重項励起子のエネルギーを、発光物質よりも三重項準位の低い希土類錯体の三重項準位へ移すことができる。そして、移動したエネルギーを希土類錯体中の希土類イオンの発光として取り出すことができる。また、ベンゾフェノンの発光発光強度以上の発光発光強度を有する発光物質を用いれば、有機EL素子として十分な強度の発光を得ることができる。また、発光が強いということは、明確な三重項準位を有しているということを意味していて、なおかつ、不純物などに起因する未知の準位の存在によってエネルギーが熱失活されにくくなっていることを意味している。従って、エネルギーが熱失活してしまう前に三重項準位から希土類錯体へ効率よくエネルギーを移動させることができる。

【0012】また、発光物質は下記(1)式で示されるベンゾイル基若しくはベンゾイル基の複合基を含んでいるのが好ましい。

【0013】

【化11】



【0014】上記(1)式のR1は、置換若しくは非置換のアルキル基、または置換若しくは非置換のシクロアルキル基、または置換若しくは非置換のアシル基、または置換若しくは非置換のアリール基とする。また、R2～R6のそれぞれは、水素、または置換若しくは非置換のアルキル基、または置換若しくは非置換のシクロアルキル基、または置換若しくは非置換のアシル基、または置換若しくは非置換のアリール基で構成されているのがよい。このR2～R6は、互いが同じ基であっても、一部異なっていても、全部が異なる基で構成されていてもよい。

【0015】ここで、置換のアルキル基とは、例えばトリフルオロメチル基や、トリクロロメチル基等であり、非置換のアルキル基とは例えばメチル基やエチル基を指す。また、置換のシクロアルキル基とは、例えば、塩化シクロプロピル基や水酸化シクロプロピル基であり、非置換のシクロアルキル基とは、シクロブチル基やシクロヘキシル基を指す。また、置換のアシル基とは、例えばトリフルオロアセチル基等であり、非置換のアシル基とはアセチル基等を指す。また、置換のアリール基とは、例えばクロロフェニル基や水酸化フェニル基であり、非置換のアリール基とは、例えばフェニル基やナフチル基等を指す。

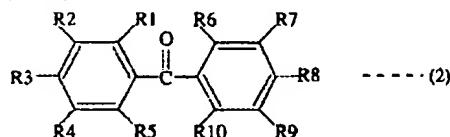
【0016】例えば、R2～R6が全部水素である場

合、上記(1)式はベンゾイル基となる。

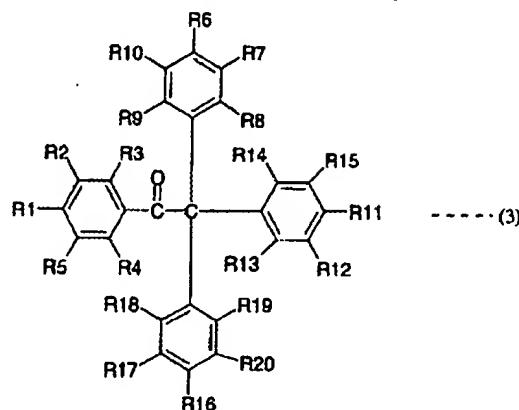
【0017】また、燐光物質として好ましくは、下記(2)式で示されるベンゾフェノン若しくはベンゾフェノンの誘導体であるのがよい。

【0018】

【化12】



【0019】上記(2)式のR1～R10のそれぞれは、水素、または水酸基、または置換若しくは非置換のアルキル基、または置換若しくは非置換のシクロアルキル基、または置換若しくは非置換のアシル基、または置換若しくは非置換のアミノ基、またはニトロ基、または置換若しくは非置換のアルコキシ基、またはシアノ基、または置換若しくは非置換のアリール基とする。そしてR1～R10は、互いが同じ基であっても、一部異なっていても、全部異なる基で構成されていてもよい。上記(2)式で示されるベンゾフェノン若しくはベンゾフェノンの誘導体は、上述の(1)式で示されるベンゾイル基(若しくはベンゾイル基の複合基)を含有している。このベンゾイル基のR1をフェニル基としたベンゾフェノン(若しくはベンゾフェノンの誘導体)を発光用材料として有機EL素子に用いることによって、より、



【0024】なお、この(3)式のR1～R20のそれぞれは、水素、または水酸基、または置換若しくは非置換のアルキル基、または置換若しくは非置換のシクロアルキル基、または置換若しくは非置換のアシル基、または置換若しくは非置換のアリール基とするのがよい。またR1～R20は、互いが同じ基であっても、一部異なっていても、全部が異なる基で構成されていてもよい。R1～R20が全て水素であれば、2,2,2-トリフェニルアセトフェノンとなる(下記(4)式参照。)。上記置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のシクロアルキル基、置換若しくは非置換のアシル

強度の大きい発光が得られる。

【0020】なお、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のシクロアルキル基、置換若しくは非置換のアシル基および置換若しくは非置換のアリール基は、具体的には上述で説明したような基とする。また、置換のアミノ基は、例えば、ジメチルアミノ基等である。また、置換のアルコキシ基は、例えば、クロロメトキシ基等であり、非置換のアルコキシ基とは、例えば、メトキシ基やエトキシ基等を指す。

【0021】また、誘導体とは、上記(2)式で示される化合物に、この発明の目的を損ねない範囲で、部分的な構造上の変更をした化合物である。例えば、このベンゾフェノンの誘導体を、2-アミノ-5-ニトロベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4-ベンゾイルビフェニル、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、および4-モルフォリノベンゾフェノンの群から選ばれる一種または二種以上の物質とするのがよい。これらの物質は、ベンゾフェノンよりも燐光発光強度が大きい。これらの物質を発光材料として有機EL素子に用いれば、より、強度の大きい発光が得られる。

【0022】また、燐光物質として、下記(3)式で示されるトリフェニルアセトフェノンまたはその誘導体を用いてもよい。

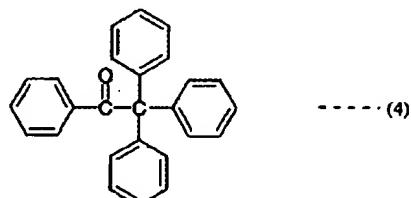
【0023】

【化13】

基、および置換若しくは非置換のアリール基は、具体的には上述で挙げたような基とするのがよい。

【0025】

【化14】

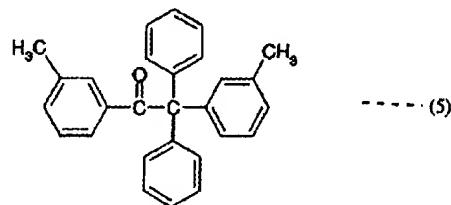


【0026】これを燐光物質として用いて、希土類錯体と合わせて発光用材料を構成すれば、トリフェニルアセトフェノン中に発生する三重項励起子のエネルギーを希土類錯体の配位子の三重項準位に効率よく移して、希土類イオンの発光として取り出すことができる。これにより、従来よりも発光効率を向上させることができる。

【0027】また、トリフェニルアセトフェノンのメチル誘導体である、上記式(3)のR2およびR15をメチル基(-CH₃)とした[2,2-ジフェニル-2-(2-メチルフェニル)]エチロ-2-メチルフェノン(以下、Me-TPAPと称する。)(下記(5)式参照。)を燐光物質として用いてもよい。

【0028】

【化15】



【0029】また、発光用材料の希土類錯体は、好ましくは、 β -ジケトン配位子を有するユーロピウム錯体とするのがよい。このような希土類錯体を励起して発光させると、他の材料と比較して強度が強く、寿命の長い発光が得られる。これに関しては、例えば文献4に詳細に説明されている(文献4: Fluorescence Enhancement by Electron-Withdrawing Groups on β -Diketonato-Ternary Complexes, Analytical Sciences vol.12 pp31-36(1996), J. Yuan and K. Matsumoto)。

【0030】希土類錯体とは希土類元素イオンと、配位子とから構成されている化合物で、一般的に、 $RE_n(L_1)_n(L_2)_m$ と表される。ここで、 RE が希土類元素イオン、 L_1 が主配位子、および L_2 が第2配位子である。また、 n 、 m は正の整数で、 n は0若しくは正の整数である。希土類元素は、周期表のIII属a族に属するスカンジウム(Sc)、イットリウム(Y)、およびランタノイド(ランタン(La)からルテチウム(Lu)までの15元素)を指す。そのうち、発光に携わる元素イオンとしては、赤色発光のユーロピウムイオン(Eu³⁺)、緑色発光のテルビウムイオン(Tb³⁺)、青色発光のセリウムイオン(Ce³⁺)などが挙げられる。また、主配位子はマイナスの電荷を帯びていて、プラス電荷の希土類元素イオンに配位することによって、分子の電荷が中和される。主配位子としては、 β -ジケトン系、キノリノール系が挙げられる。また、第2配位子は、一般的には電気的に中性な配位子で、主配位子と共に希土類元素に配位することで、その錯体の配位数を満たして化合物を安定な状態にする働きをしてい

る。第2配位子としては、例えば1,10-フェナントロリン、ジビリジルおよびタービリジル等を挙げることができる。

【0031】また、陽極、有機発光層および陰極を具えた有機EL素子において、好ましくは、有機発光層の材料として、上述したような発光用材料を用いるのがよい。

【0032】この発光材料はベンゾフェノンの燐光発光強度以上の燐光発光強度を有する燐光物質と希土類錯体とを具えている。また、この燐光物質は、希土類錯体の配位子の三重項準位以上の三重項準位を有する物質としてある。このため、キャリアの再結合によって有機発光層中に発生する分子励起子のうち、従来発光に寄与していないかった三重項励起子のエネルギーを発光として取り出すことができる。詳しくは、燐光物質中に発生する三重項励起子のエネルギーを、三重項準位が燐光物質以下の希土類錯体の配位子の三重項準位に移動させて、最終的に希土類元素イオンの発光として取り出す。ベンゾフェノンの燐光発光強度以上の燐光発光強度を有する燐光物質を用いることによって、有機EL素子として用いることのできる強度の発光が得られる。また、従来、エネルギー損失となっていた三重項励起子のエネルギーを発光として取り出すことができるため、発光効率を大幅に向上させることができる。

【0033】また、燐光物質は、上記(1)式のベンゾイル基若しくはベンゾイル基の複合基を含んでいるのがよい。また、その中でも、上記(2)式で示されるベンゾフェノン若しくはその誘導体とするのが好ましい。また、この(2)式で示される物質のうち、2-アミノ-5-ニトロベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4-ベンゾイルビフェニル、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、および4-モルフォリノベンゾフェノンの群から選ばれる一種または二種以上の物質とするのが好適である。さらに、燐光物質としては、上記(3)式で示されるトリフェニルアセトフェノンまたはその誘導体であってもよい。その中でも、例えば、2,2,2-トリフェニルアセトフェノンや、Me-TPAPを用いるのが好適である。

【0034】また、有機発光層の材料として用いられる希土類錯体は、好ましくは、 β -ジケトン配位子を有するユーロピウム錯体とするのがよい。この錯体からは、強度が大きく、かつ寿命の長い希土類元素イオンの発光が得られる。

【0035】また、有機EL素子として、好ましくは、陽極と有機発光層との間に正孔輸送層を具えているのがよい。正孔輸送層を具えていることによって、陽極から有機発光層への正孔の注入が効率よく行われるため、発光効率をより向上させることができる。

【0036】また、陰極と有機発光層との間に電子輸送層を具えていてもよい。これにより陰極から有機発光層

への電子の注入効率が向上するため、発光効率をより向上させることができる。

【0037】また、有機EL素子において、好ましくは、陽極と有機発光層との間に正孔輸送層を具え、また有機発光層と陰極との間に電子輸送層を具えているのがよい。これにより、陽極から有機発光層への正孔の注入効率、および陰極から有機発光層への電子の注入効率を向上させることができる。このため、より発光効率を向上させることができる。

【0038】なお、この発明の有機EL素子の陽極は、従来と同様に、EL発光を透過するような透明性の電極とする。

【0039】

【発明の実施の形態】以下、この発明の発光用材料を用いた有機EL素子の実施の形態について、図を参照して説明する。なお、各図は発明を理解できる程度に各構成成分の形状、大きさ、配置関係を概略的に示してあるに過ぎず、したがってこの発明を図示例に限定するものではない。

【0040】図1は、基板11上に、陽極13、有機発光層15および陰極17をこの順に具える有機EL素子10に、この発明を適用した例を示した図であり、この有機EL素子10の概略的な断面図である。

【0041】基板11は、典型的には透明基板で構成する。例えばガラス基板で構成することができる。

【0042】陽極13には、EL発光を透過し、かつ仕事関数の大きな（概ね4.0eV以上）金属や電気伝導材料が用いられる。一般には、酸化インジウムスズ（ITO）が用いられる。

【0043】また、陰極17には、例えば、マグネシウム、またはマグネシウムと銀との合金、またはアルミニウムとリチウムとの合金が用いられる。

【0044】有機発光層15は、この発明の発光用材料を用いて構成する。この発光用材料は、ベンゾフェノンの燐光発光強度以上の燐光発光強度を有する燐光物質と希土類錯体とを具えている。燐光物質に希土類錯体を添加することによって有機発光層15を構成する。

【0045】これら、陽極13、有機発光層15および陰極17のそれぞれの層の厚さは設計に応じた好適な値とする。

【0046】また、図2は、基板11上に、陽極13、正孔輸送層19、有機発光層15および陰極17をこの順に具える有機EL素子20に、この発明を適用した図であり、この有機EL素子の概略的な断面図である。

【0047】正孔輸送層19は、例えば、N,N'-ジフェニル-N,N'-（3-メチルフェニル）-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン（以下、TPD）や、N,N'-ジフェニル-N,N'-（1-ナフチル）-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン（以下、NPD）等のジアミン誘導体や、トリフェニル

アミン系、トリフェニルメタン系、ピラゾリン系、ヒドロゾン系、若しくはアモルファスシリコン系の材料などの有機材料若しくは無機材料で構成される。それ以外の各構成成分11、13、15および17は、それぞれ図1を用いて説明した有機EL素子と同様とすることができる。

【0048】また、図3は、基板11上に、陽極13、有機発光層15、電子輸送層21および陰極17をこの順に具える有機EL素子30に、この発明を適用した図であり、この有機EL素子の概略的な断面図である。

【0049】電子輸送層21には、例えば、トリス（8-ヒドロキシキノリノール）アルミニウム（以下、Alqと称する。）等のキノリノール錯体やポルフィリン系錯体等の金属錯体や、オキサジアゾール誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ペリレン誘導体等を用いることができる。それ以外の各構成成分11、13、15、17は、それぞれ図1および図2を用いて説明した有機EL素子と同様とすることができる。

【0050】また、図4は、基板11上に、陽極13、正孔輸送層19、有機発光層15、電子輸送層21および陰極17をこの順に具える有機EL素子40に、この発明を適用した図であり、この有機EL素子の概略的な断面図である。

【0051】この素子の各構成成分11、13、15、17、19および21は、それぞれ図1～図3を用いて説明した有機EL素子と同様とすることができる。

【0052】また、図5は、基板11上に、陽極13、燐光物質層23、有機発光層15および陰極17をこの順に具える有機EL素子50にこの発明を適用した図であり、この有機EL素子の概略的な断面図である。

【0053】燐光物質層23は、燐光物質で構成されているが、正孔輸送層として働く層である。また、例えば、この燐光物質層23を構成する燐光物質を、有機発光層15の材料の燐光物質の三重項準位以上の三重項準位を有する物質とすれば、有機発光層15で生成された三重項励起子の、有機発光層15中への閉じこめ効果が高くなるため、この素子50からの発光の強度を向上させることができる。

【0054】なお、この素子の各構成成分11、13、15および17は、それぞれ図1～図4を用いて説明した有機EL素子と同様とすることができる。

【0055】図1を用いて説明した有機EL素子10、図2を用いて説明した有機EL素子20、図3を用いて説明した有機EL素子30、図4を用いて説明した有機EL素子40および図5を用いて説明した有機EL素子50は、いずれも、有機発光層にベンゾフェノンの燐光発光強度以上の燐光発光強度を有する燐光物質と希土類錯体とを具えた発光用材料を用いて構成している。なお、この燐光物質の三重項準位は希土類錯体の配位子の三重項準位以上である。よって、キャリアの再結合によ

って発光物質中に発生する三重項励起子のエネルギーを、発光物質の三重項準位以下である希土類錯体の三重項準位へ移すことができる。この移動したエネルギーは希土類錯体中の希土類イオンの発光として取り出すことができる。

【0056】

【実施例】次に、実施例により、この発明の発光材料および有機EL素子について、さらに具体的に説明する。ただし、以下の説明中の薬品等の使用量、処理温度、処理時間等の数値的条件、使用薬品等は、この発明の範囲内の…例に過ぎない。

【0057】<第1の実施例>この発明の発光材料を有機発光層の材料として用いた有機EL素子の一例を、第1の実施例として説明する。

【0058】この例では、図1を用いて既に説明した有機EL素子10を次のように作製する。

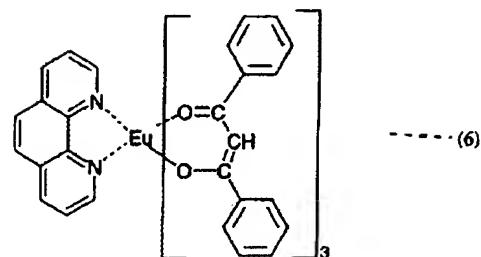
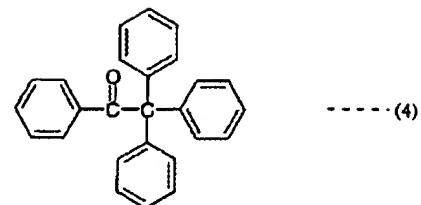
【0059】まず、ガラス基板11に、陽極13としてITOを電子ビーム蒸着法を用いて200nmの厚さに成膜する。このITO膜のシート抵抗は10Ω/□(スクエア)であった。次に、周知のホトリソグラフィおよびそれに続くエッチング処理を行って、ITO膜を2mm幅のストライプ形状に加工して陽極13を形成する。その後、この陽極13を形成したガラス基板11を、アセトンおよび2-プロパノールを用いて洗浄および乾燥させて、有機膜形成用の真空蒸着装置内へ移動させる。

【0060】次に、陽極13を具えた基板11上に有機発光層15を形成する。

【0061】この例では、有機発光層15の材料として、下記(4)式で示される発光物質2,2,2-トリフェニルアセトフェノン(以下、TPAPと称する。)と、希土類錯体であるユーロピウム(Eu)錯体とを用いる。ユーロピウム錯体として、ここでは下記(6)式で示されるユーロピウム(トリジベンゾイルメタン)フェナントロリン(以下、Eu(DBM)₃Phenと称する。)を用いる。

【0062】

【化16】



【0063】真空蒸着装置内の別々のるつぼへ、TPAPとEu(DBM)₃Phenとを入れて、るつぼを抵抗線加熱する。この例では、TPAPとEu(DBM)₃Phenの蒸発速度の比が10:1になるように、それぞれのるつぼの温度を制御する。上記蒸発速度の比が10:1(TPAP:Eu(DBM)₃Phen)で一定になったことを確認して、基板11とるつぼとの間にあるシャッタを開けて、基板11上有機発光層の材料を蒸着する。水晶振動子式膜厚計の表示で50nmの厚さの有機発光層15が形成される。この有機発光層15内においては、TPAPとEu(DBM)₃Phenが約10%均一に分散している。

【0064】この後、有機発光層15が形成された基板11を金属膜蒸着用の真空蒸着装置に移して、有機発光層15上に、陰極17として、マグネシウム(Mg)膜を真空蒸着法を用いて200nmの厚さに形成する。この陰極17の形成は、有機発光層15上を幅2mmのスリットが設けられている金属マスクで覆って、Mgの蒸着を行う。これにより、2mm幅のストライプ形状の陰極17が形成される。また、この陰極17は上記の陽極13と直交するように形成する。これにより、第1の実施例の有機EL素子が得られる。

【0065】(比較例1)ここで、比較例1として、Eu錯体のみを用いて有機発光層を形成する例につき説明する。ここでは、有機発光層の材料をEu錯体であるEu(DBM)₃Phenのみとすること以外の工程は、第1の実施例と同様にして行う。ここでは、陽極が形成された基板上に、真空蒸着法を用いてEu(DBM)₃Phenを50nmの厚さに成膜して有機発光層を形成する。その後、第1の実施例と同様にこの有機発光層上にMgで以て陰極を形成して、比較例1の有機EL素子が得られる。

【0066】(比較例2)また、比較例2として、第1

の実施例の有機EL素子の有機発光層を、TPAPの代わりにTPDを用いて、このTPDとEu(DBM)₃、Phenとの共蒸着膜で構成する。陽極が形成された基板上に、真空蒸着法を用いて、Eu(DBM)₃、PhenがTPD中におよそ10%均一に分散されるように、蒸発速度を一定に制御しながら、TPDとEu(DBM)₃、Phenとからなる膜を形成する。このとき、膜厚は50nmとする。その後、第1の実施例と同様にして、この膜上にMgの陽極を形成して、比較例2の素子が得られる。

【0067】この結果、第1の実施例の有機EL素子の陽極と陰極との間に電圧を印加したところ、直交している両電極の重なる部分から発光が生じて、ガラス基板側から観察された。図6に、第1の実施例の有機EL素子の発光スペクトル特性図を示す。横軸に波長(nm)をとり、縦軸にEし発光強度(任意単位)をとって示してある。図6によれば、波長612nm付近にするどいピークを有する赤色発光が得られている。

【0068】一方、比較例1および2の素子にも、第1の実施例と同様にして電圧を印加したが、全く発光は見られなかった。

【0069】これにより、第1の実施例では、陽極より注入された正孔と、陰極より注入された電子とが有機発光層中で再結合し、TPAPの三重項励起子が発生する。この三重項励起子のエネルギーが、Eu(DBM)₃、Phenのメジケトンを有する配位子の三重項準位へと伝播されて、Euイオンの特有の赤色発光として得られたことが推測される。

【0070】そこで、この推測を確かめるために、まず、TPAPの三重項準位を測定する。TPAPをEPA溶液(ジエチルエーテル:イソペンタン:エタノール=5:5:2(体積比)で混合した溶液)に10⁻⁴Mの濃度に溶解した後、この溶液を液体窒素中で凍結させて光励起スペクトルを測定する。このEPA溶液は、液体窒素中で溶液が均質なガラス状に凍るために光の散乱が少ない。このため、光の散乱を嫌う光励起スペクトルの測定に適している。

【0071】図7に、350nmの波長の単色光で以て励起させたときに得られる発光スペクトルの測定結果を示す。図7では、横軸に波長(nm)をとり、縦軸に発光強度(任意単位)をとって示している。図7によれば、400nm(25000cm⁻¹)、429nm(23310cm⁻¹)、および461nm(21690cm⁻¹)の波長付近にそれぞれピークがある。ここで、波長400nmのピークを第1のピーク、波長429nmのピークを第2のピーク、波長461nmのピークを第3のピークとすると、第1のピークは三重項準位から基底状態への遷移による発光であると考えられる。また、第2のピークは三重項準位から基底状態よりも1つ上の振動準位への遷移による発光であると思われる。また、第

3のピークは三重項準位から基底状態よりも2つ上の振動準位への遷移による発光であると考えられる。したがって、TPAPの三重項準位は第1のピークより25000cm⁻¹となる。

【0072】次に、Eu(DBM)₃、Phenの三重項準位を測定する。TPAPと同様にして測定した結果、Euイオンの発光ピークである、波長612nmのピークしか得られなかった。これは、光励起によって配位子の一重項励起が起きて、項間交差によって三重項へエネルギーが移る。しかしながら、この三重項準位から中心金属イオンであるEu³⁺へのエネルギー移動が非常に効率よく起こるために三重項準位からの発光が観測されないと考えられる。

【0073】そこで、次のような実験を行った。

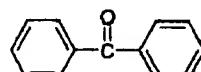
【0074】Euと同じ希土類で化学的な性質はほぼ同じであると考えられるガドリニウム(Gd)の錯体Gd(DBM)₃、Phenを合成する。このGd(DBM)₃、Phenは原子内準位が配位子の三重項準位よりも高いためにGdイオンへのエネルギー移動が起こらない。そのため非発光性である。このGdの錯体を用いて光励起スペクトルを測定すると、熒光スペクトルが観測された。そして、配位子の三重項準位20490cm⁻¹が求められた。

【0075】これにより、第1の実施例の有機EL素子においては、有機発光層をTPAPとEu(DBM)₃、Phenとで構成しているため、キャリアの再結合によってTPAP中に生じた三重項励起子のエネルギー(エネルギー準位25000cm⁻¹)は、より低いエネルギー準位(20490cm⁻¹)である、Eu(DBM)₃、Phenの三重項準位に移動した後、速やかにEuイオンへエネルギー移動してEuイオンから発光が得られると思われる。

【0076】また、TPAPの熒光発光強度は、下記(7)式で示されるベンゾフェノンの熒光発光強度の1.8倍の強度であった。

【0077】

【化17】



----- (7)

【0078】また、比較例1の素子においては、有機発光層の材料がEu(DBM)₃、Phenのみであるため三重項励起子が生成されない。このため発光が得られなかったものと考えられる。また、比較例2の素子においては、有機発光層のホスト材料であるTPDの三重項準位が19610cm⁻¹であり、Eu(DBM)₃、Phenの三重項準位である20490cm⁻¹よりも低いために、エネルギー移動が起こらない。そのため発光が得られなかったと考えられる。

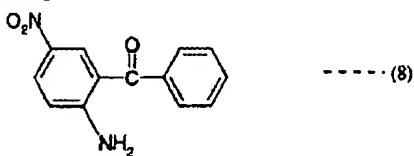
【0079】また、この実施例において、有機発光層内

のTPAPとEu(DBM)₃Phenとの蒸着速度比を10:1にしているが、この比の値に限定されるものではない。有機EL素子の発光効率をより向上させるために、各条件に応じてこの比の値を最適化する。

【0080】<第2の実施例>第2の実施例として、第1の実施例の有機発光層の材料であるTPAPの代わりに、焼光物質としてベンゾフェノンの誘導体の、下記(8)式で示される2-アミノ-5-ニトロベンゾフェノンを用いる例につき、説明する。

【0081】

【化18】



【0082】ここでは、第1の実施例と相違する点につき説明し、第1の実施例と同様の点についてはその詳細な説明を省略する。

【0083】第1の実施例と同様にして、基板上にITO膜で陽極を形成し、その後、この陽極が形成された基板上に、有機発光層として、真空蒸着法を用いて2-アミノ-5-ニトロベンゾフェノンとEu(DBM)₃Phenとの共蒸着膜を形成する。第1の実施例と同様に、2-アミノ-5-ニトロベンゾフェノンとEu(DBM)₃Phenとの蒸着速度比を10:1にして形成する。この後この有機発光層上にMgの陰極を形成して第2の実施例の有機EL素子が得られる。

【0084】この有機EL素子の陽極と陰極との間に電圧を印加したところ、612 nmの波長にピークを有するEuイオン特有の赤色発光が観察された。

【0085】また、第1の実施例と同様に光励起スペクトルを測定したところ、2-アミノ-5-ニトロベンゾフェノンの三重項準位は20575 cm⁻¹であった。この値は、Eu(DBM)₃Phenの三重項準位よりも高いものである。

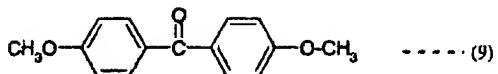
【0086】これにより、キャリアの再結合によって2-アミノ-5-ニトロベンゾフェノン中に発生する三重項励起子のエネルギーがEu鉛体の三重項準位へ移り、その後Euイオンへと移動してEuイオンの発光が得られていると考えられる。

【0087】また、2-アミノ-5-ニトロベンゾフェノンの焼光発光強度は、ベンゾフェノンの焼光発光強度の5倍の強度を示していた。

【0088】<第3の実施例>第3の実施例として、第1の実施例の有機発光層の材料であるTPAPの代わりに、焼光物質としてベンゾフェノンの誘導体の、下記(9)式で示される4,4'-ジメトキシベンゾフェノンを用いる例につき、説明する。

【0089】

【化19】



【0090】ここでは、第1および第2の実施例と相違する点につき説明し、同様の点についてはその詳細な説明を省略する。

【0091】この例では、第1および第2の実施例と同様の工程を経て、基板、陽極、有機発光層および陰極をこの順に具えた有機EL素子を形成する。ここでは、真空蒸着法を用いて形成する有機発光層の材料として、上記(9)式で示される4,4'-ジメトキシベンゾフェノンとEu(DBM)₃Phenとを用いる。

【0092】これにより形成される第3の実施例の有機EL素子の陽極と陰極との間に電圧を印加すると、612 nmの波長にEuイオン特有の赤色発光が得られる。

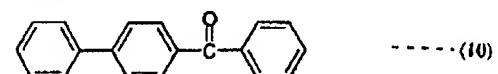
【0093】また、第1および第2の実施例と同様に4,4'-ジメトキシベンゾフェノンの三重項準位を測定すると、その値は24390 cm⁻¹であった。

【0094】また、4,4'-ジメトキシベンゾフェノンの焼光発光強度は、ベンゾフェノンの110倍であった。

【0095】<第4の実施例>第4の実施例として、第1の実施例の有機発光層の材料であるTPAPの代わりに、焼光物質としてベンゾフェノンの誘導体の、下記(10)式で示される4-ベンゾイルビフェニルを用いる例につき、説明する。

【0096】

【化20】



【0097】ここでは、第1および第2の実施例と相違する点につき説明し、同様の点についてはその詳細な説明を省略する。

【0098】この例では、第1および第2の実施例と同様の工程を経て、基板、陽極、有機発光層および陰極をこの順に具えた有機EL素子を形成する。ここでは、真空蒸着法を用いて形成する有機発光層の材料として、上記(10)式で示される4-ベンゾイルビフェニルとEu(DBM)₃Phenとを用いる。

【0099】これにより形成される第4の実施例の有機EL素子の陽極と陰極との間に電圧を印加すると、612 nmの波長にEuイオン特有の赤色発光が得られる。

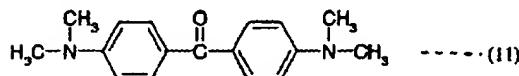
【0100】また、第1および第2の実施例と同様に4-ベンゾイルビフェニルの三重項準位を測定すると、その値は21505 cm⁻¹であった。

【0101】また、4-ベンゾイルビフェニルの焼光発光強度は、ベンゾフェノンの12倍であった。

【0102】<第5の実施例>第5の実施例として、第1の実施例の有機発光層の材料であるTPAPの代わりに、発光物質としてベンゾフェノンの誘導体の、下記(11)式で示される4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノンを用いる例につき、説明する。

【0103】

【化21】



【0104】ここでは、第1および第2の実施例と相違する点につき説明し、同様の点についてはその詳細な説明を省略する。

【0105】この例では、第1および第2の実施例と同様の工程を経て、基板、陽極、有機発光層および陰極をこの順に具えた有機EL素子を形成する。ここでは、真空蒸着法を用いて形成する有機発光層の材料として、上記(11)式で示される4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノンとEu(DBM)3Phenとを用いる。

【0106】これにより形成される第5の実施例の有機EL素子の陽極と陰極との間に電圧を印加すると、612nmの波長にEuイオン特有の赤色発光が得られる。

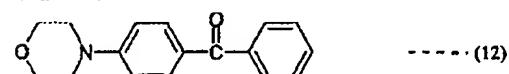
【0107】また、第1および第2の実施例と同様に4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノンの三重項準位を測定すると、その値は21280cm⁻¹であった。

【0108】また、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノンの発光発光強度は、ベンゾフェノンの100倍であった。

【0109】<第6の実施例>第6の実施例として、第1の実施例の有機発光層の材料であるTPAPの代わりに、発光物質としてベンゾフェノンの誘導体の、下記(12)式で示される4-メルカプトベンゾフェノンを用いる例につき、説明する。

【0110】

【化22】



【0111】ここでは、第1および第2の実施例と相違する点につき説明し、同様の点についてはその詳細な説明を省略する。

【0112】この例では、第1および第2の実施例と同様の工程を経て、基板、陽極、有機発光層および陰極をこの順に具えた有機EL素子を形成する。ここでは、真空蒸着法を用いて形成する有機発光層の材料として、上記(12)式で示される4-メルカプトベンゾフェノンとEu(DBM)3Phenとを用いる。

【0113】これにより形成される第6の実施例の有機

EL素子の陽極と陰極との間に電圧を印加すると、612nmの波長にEuイオン特有の赤色発光が得られる。

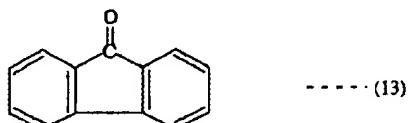
【0114】また、第1および第2の実施例と同様に4-メルカプトベンゾフェノンの三重項準位を測定すると、その値は21740cm⁻¹であった。

【0115】また、4-メルカプトベンゾフェノンの発光発光強度は、ベンゾフェノンの100倍であった。

【0116】(比較例3)ここで、比較例3として、第1の実施例の有機発光層の材料であるTPAPの代わりに、発光物質として、下記(13)式で示される9-フルオレノンを用いる例を挙げる。

【0117】

【化23】



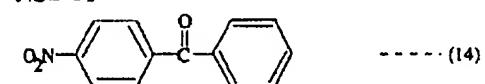
【0118】この9-フルオレノンの三重項準位は21740cm⁻¹であり、Eu錯体の三重項準位よりも高い準位である。しかしながら、発光発光強度は、同じ条件下測定したベンゾフェノンの発光発光強度の0.7倍である。

【0119】この9-フルオレノンとEu(DBM)3Phenとで有機発光層を形成し、それ以外の条件は第1の実施例と同様にして比較例3の素子を形成する。

【0120】(比較例4)また、有機発光層の材料である発光物質としてベンゾフェノンの誘導体である、下記(14)式で示される4-ニトロベンゾフェノンを用いる。

【0121】

【化24】



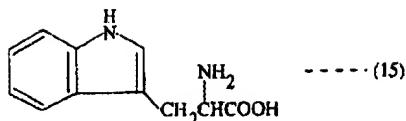
【0122】この4-ニトロベンゾフェノンの三重項準位は、Eu錯体の三重項準位よりも高く、21700cm⁻¹であった。また、発光発光強度はベンゾフェノンの発光発光強度の0.1倍である。

【0123】この4-ニトロベンゾフェノンとEu(DBM)3Phenとで有機発光層を形成し、それ以外は、第1の実施例と同様にして比較例4の素子を形成する。

【0124】(比較例5)さらに、発光物質として、下記(15)式で示されるD-トリプトファンを用いる。

【0125】

【化25】



【0126】このD-トリプトファンの三重項準位は、 21275 cm^{-1} で、Eu錯体の三重項準位よりも高い。また、燐光発光強度はベンゾフェノンの燐光発光強度の0.1倍である。

【0127】このD-トリプトファンとEu(DBM)₃Phenとで有機発光層を形成し、それ以外は第1の実施例と同様にして比較例5の素子を形成する。

【0128】比較例3～5の素子に対して、陽極と陰極との間にそれぞれ電圧を印加したところ、どの素子においても、得られる発光の強度は、第1実施例の1/100以下であった。この程度の発光強度は、有機EL素子として使用するためには不十分である。

【0129】なお、有機EL素子として使用可能な程度の発光が得られている第1実施例から第6実施例の素子においては、上述してあるように、燐光発光強度がベンゾフェノンの燐光発光強度の1.8～100倍である。

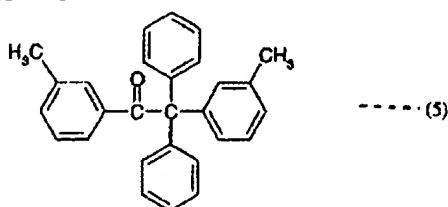
【0130】これにより、有機発光層の材料である燐光物質は、ベンゾフェノンの燐光発光強度以上の燐光発光強度を有する物質であることが望ましい。

【0131】なお、ベンゾフェノンを基準にしているのは、ベンゾフェノンは、上記(7)式に示すように、燐光物質の中で構造が比較的シンプルで、頻繁に用いられる代表的な物質であるからである。

【0132】<第7の実施例>第7の実施例として、第1の実施例の有機発光層の材料であるTPAPの代わりに、TPAPのメチル誘導体である、下記(5)式で示されるMe-TPAPを用いる例につき、説明する。

【0133】

【化26】



【0134】ここでは、第1の実施例と相違する点につき説明し、第1の実施例と同様の点についてはその詳細な説明を省略する。

【0135】まず、このMe-TPAPを合成する。

【0136】この例では、2-メチルベンゾフェノン2g(0.01mol)と亜鉛粉末0.06g(0.001mol)とをアセトニトリル100ml中に加えた後、さらにこの溶液中に5.4g(0.04mol)の塩化アルミニウムを加える。この後、この溶液を窒素雰

囲気中、35°Cの温度で10時間超音波を当てて、反応させる。

【0137】次に、この反応液に水を100ml加えて、さらに塩化アンモニウム水溶液100mlを加える。その後、水とクロロホルムを用いて、分液ロートで有機層と水層とに分液する。

【0138】有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、昇華精製してMe-TPAPが得られる。

【0139】なお、この例では、0.2gのMe-TPAP(上記(5)式参照。)が得られ、その収率は5%程度であった。

【0140】次に、得られたMe-TPAPを用いて、第1の実施例と同様にして有機EL素子を形成する。

【0141】ここでは、基板上にITO膜で陽極を形成し、その後、この陽極が形成された基板上に、有機発光層として、真空蒸着法を用いてMe-TPAPとEu(DBM)₃Phenとの共蒸着膜を形成する。第1の実施例と同様に、Me-TPAPとEu(DBM)₃Phenとの蒸着速度比を10:1にして形成する。この後この有機発光層上にMgの陰極を形成して第7の実施例の有機EL素子が得られる。

【0142】この有機EL素子の陽極と陰極との間に電圧を印加したところ、10Vの電圧を印加したときに、612nmの波長にピークを有するEuイオン特有の強い赤色発光が観察された。

【0143】また、得られる発光の強度は第1の実施例の3倍程度高いものであった。さらに、この有機EL素子を、同じ電流密度で連続駆動させても、発光強度の低下をより抑えることができた。また、この実施例の有機EL素子においては、発光に関与しないリーク電流の発生も抑制することができた。

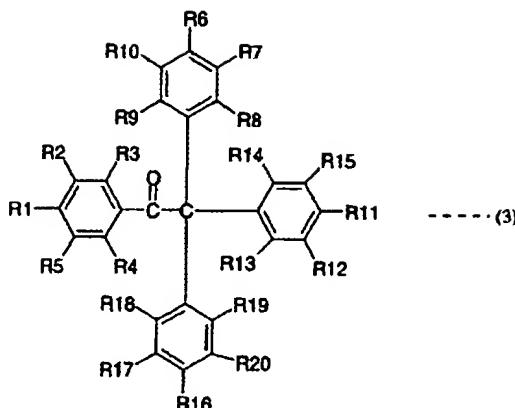
【0144】これにより、第1の実施例の有機EL素子よりも、発光強度の向上、素子の耐久性の向上およびリーク電流の低減を図ることができる。

【0145】これは、TPAP分子にメチル基を導入することによって、分子がより非対称化し、これにより蒸着で作製されたこの物質の膜は、よりアモルファス性の高い膜、言い換えれば、より均質性の向上した膜となつたためであると考えられる。

【0146】この効果は、下記(3)式で示されるトリフェニルアセトフェノンの誘導体において期待される効果である。ただし、この場合、式(3)中のR1～R20の少なくとも1つの基を、置換若しくは非置換のアルキル基、または置換若しくは非置換のシクロアルキル基、または置換若しくは非置換のアシル基、または置換若しくは非置換のアリール基とし、それ以外の基は水素とするのがよい。

【0147】

【化27】



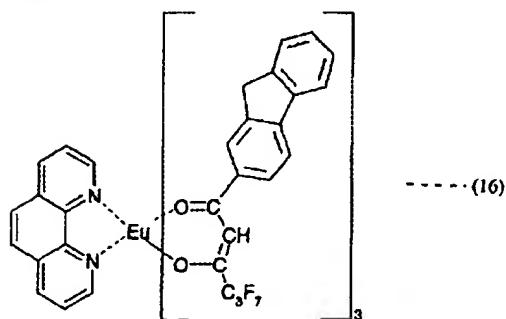
【0148】<第8の実施例>第8の実施例として、ここでは、図2を用いて既に説明した有機EL素子20を、次のようにして作製する。

【0149】以下、第1の実施例と相違する点につき説明し、同様の点についてはその詳細な説明を省略する。

【0150】この例では、第1の実施例と同様にして、ガラス基板11上にITOを200nmの厚さに成膜した後、ホトリソグラフィおよびエッティングを行って2mm幅のストライプ形状の陽極13を形成する。その後、陽極13が形成された基板11を洗浄および乾燥させた後、有機膜形成用の真空蒸着装置内に設置する。その後、真空蒸着法を用いて、陽極13が形成された基板11上にTPD膜を50nmの厚さに蒸着し、これを正孔輸送層19とする。続いて、正孔輸送層19上に、TPAPとEu錯体とを材料として用いて、第1の実施例と同様の処理を行って、この2つの材料の共蒸着膜である有機発光層15を形成する。この例でEu錯体として用いた物質は、下記(16)式で示されるユーロピウム(トリ-2-フルオレンカルボニルメチルヘプタフルオロブロピルケトン)フェナントロリン(以下、Eu(F1HA)₃Phenと称する。)とした。

【0151】

【化28】



【0152】この有機発光層15内においては、TPAPにEu(F1HA)₃Phenが約10%均一に分散している。

【0153】その後、この有機発光層上に第1の実施例と同様にして、2mm幅のストライプ形状で陽極13と直交する陰極17を形成する。これにより、第8の実施例の有機EL素子が得られる。

【0154】この有機EL素子の陽極と陰極との間に電圧を印加すると、直交している両電極の重なっている部分から発光が生じ、ガラス基板側から観察された。この発光は、612nmの波長付近にピークを有するEuイオン特有の赤色発光であった。また、この発光は、第1の実施例の素子の2倍程度の強度を示した。

【0155】第8の実施例の有機EL素子においては、陽極13と有機発光層15との間に正孔輸送層19を設けているため、陽極から有機発光層15への正孔の注入効率が向上している。このため、第1の実施例の素子よりも発光強度が高くなったと考えられる。

【0156】なお、正孔輸送層としては、この実施例の材料に限定されるものではない。トリフェニルアミン系、トリフェニルメタン系、ピラゾリン系、或いはアモルファスシリコン系等を用いることができる。

【0157】また、この例の有機発光層の材料である燐光物質としては、上述した第2～第7の実施例で用いた燐光物質を用いてもよい。

【0158】また、希土類錯体として、ここではEu錯体であるEu(F1HA)₃Phenを用いたが、上述の実施例中で用いたEu(DBM)₃Phenや、文献4に開示されている希土類錯体を用いてもよい。

【0159】<第9の実施例>第9の実施例として、ここでは、図5を用いて既に説明した有機EL素子50を、次のようにして作製する。

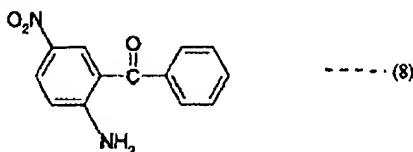
【0160】以下、第1の実施例と相違する点につき説明し、同様の点についてはその詳細な説明を省略する。

【0161】この例では、第1の実施例と同様にして、ガラス基板11上にITOからなる陽極13を形成する。その後、陽極13が形成された基板11上に真空蒸着法を用いて燐光物質であるTPAPを50nmの厚さの燐光物質層23として形成する。続いて、この燐光物質層23上に真空蒸着法を用いて有機発光層15を50

nmの厚さに形成する。この有機発光層15の材料は、ここでは第2の実施例で用いた、下記(8)式で示される2-アミノ-5-ニトロベンゾフェノンおよび上記(16)式で示されるEu(FIHA)₃Phenとする。

【0162】

【化29】



【0163】次に、第1の実施例と同様にして、有機発光層15上に真空蒸着法を用いて、2mm幅のストライプ形状で陽極13と直交する陰極17を形成する。これにより、第9の実施例の有機EL素子が得られる。

【0164】この有機EL素子の陽極と陰極との間に電圧を印加すると、612nmの波長にピークを有するEuイオン特有の赤色発光が得られた。また、この発光は、第1の実施例の素子から得られる発光の約4倍の強度を示した。

【0165】この実施例の燐光物質層23は、正孔輸送層としての役割を有する層である。ここで、第8の実施例の正孔輸送層の材料であるTPDの三重項準位は19610cm⁻¹である。これは、有機発光層の材料であるTPAPの三重項準位である25000cm⁻¹よりも低い。これに対して、この実施例の燐光物質層の材料であるTPAPの三重項準位は25000cm⁻¹で、有機発光層の材料である2-アミノ-5-ニトロベンゾフェノンの三重項準位は20575cm⁻¹である。よって、燐光物質層の材料の方が有機発光層の材料よりも三重項準位が高くなるように構成してある。これにより、第9の実施例の有機EL素子においては、有機発光層で生成される三重項励起子の有機発光層中への閉じこめ効果を高くすることができるために発光強度が高くなつたものと考えられる。

【0166】なお、希土類錯体であるEu(FIHA)₃Phenの三重項準位は、20620cm⁻¹で、2-アミノ-5-ニトロベンゾフェノンの三重項準位よりも若干大きくなっている。それにも関わらず、Euイオン特有の赤色発光が得られているのは、この2つのエネルギー準位は実質的に同じ高さとみなされ、2-アミノ-5-ニトロベンゾフェノンの三重項準位からEu(FIHA)₃Phenの三重項準位へのエネルギー移動の妨げとはならなかつたものと考えられる。

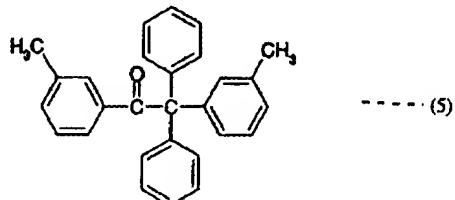
【0167】<第10の実施例>第10の実施例として、ここでは、図3を用いて既に説明した有機EL素子30を、次のようにして作製する。

【0168】この例では、有機発光層15の材料とし

て、第7の実施例と同じTPAPのメチル誘導体である下記(5)式で示されるMe-TPAPとEu(FIHA)₃Phenとを用いる。

【0169】

【化30】



【0170】以下、第7の実施例と相違する点につき説明し、同様の点については、その詳細な説明を省略する。

【0171】まず、ガラス基板11上にITOからなり、2mm幅のストライプ形状の陽極13を形成する。この後、陽極13が形成された基板11上に真空蒸着法を用いて有機発光層15を第7の実施例と同様にして50nmの厚さに形成する。この後、有機発光層15上に、Alqを材料として用いて、真空蒸着法により電子輸送層21を50nmの厚さに形成する。その後、この電子輸送層21上に真空蒸着法を用いて、2mm幅のストライプ形状で、陽極13と直交する陰極17を形成する。これにより、第10の実施例の有機EL素子が得られる。

【0172】この有機EL素子の陽極と陰極との間に電圧を印加すると、612nmの波長にピークを有するEuイオン特有の赤色発光が見られた。また、この発光は、第7の実施例の素子から得られる発光の約2倍の強度を示した。

【0173】第10の実施例の有機EL素子においては、有機発光層15と陰極17との間に電子輸送層21を設けているため、陰極17から有機発光層15への電子の注入効率が向上している。このため、第7の実施例の素子よりも発光強度が高くなつたと考えられる。

【0174】なお、電子輸送層としては、この実施例の材料に限定されるものではなく、オキサジアゾール系の材料等を用いてもよい。また、有機発光層の材料である燐光物質としては、上述した第1～第6の実施例で用いた燐光物質を用いてもよい。また、希土類錯体としては、Eu(DBM)₃Phenや、文献4に開示されている物質を用いてもよい。

【0175】<第11の実施例>第11の実施例として、ここでは、図4を用いて既に説明した有機EL素子40を、次のようにして作製する。

【0176】以下、第1～第10の実施例と相違する点につき説明し、同様の点についてはその詳細な説明を省略する。

【0177】この例では、有機発光層15の材料とし

て、上記(5)式で示されるMe-TPAPとEu(F1HA)₃Phenとを用いる。

【0178】まず、ガラス基板11上にITOからなり、2mm幅のストライプ形状の陽極13を形成する。その後、陽極13が形成された基板11上に真空蒸着法を用いて正孔輸送層19を形成する。この正孔輸送層19の材料はTPDとし、50nmの厚さに形成する。次に、この正孔輸送層19上に真空蒸着法を用いて、Me-TPAPとEu(F1HA)₃Phenとの共蒸着膜である有機発光層15を30nmの厚さに形成する。続いて、真空蒸着法を用いて有機発光層15上に電子輸送層21を30nmの厚さに形成する。この電子輸送層21の材料をAlqとする。その後、この電子輸送層21上に真空蒸着法を用いて、2mm幅のストライプ形状で、陽極13と直交する陰極17を形成する。これにより、第11の実施例の有機EL素子が得られる。

【0179】この有機EL素子の陽極と陰極との間に電圧を印加すると、612nmの波長にピークを有するEuイオン特有の赤色発光が見られた。また、有機発光層の材料である燐光物質として、同じMe-TPAPを用いている、第7の実施例の素子の発光と、この実施例の素子の発光とを比較すると、この発明の素子から得られる発光は、第7実施例の素子の約2倍の強度が得られている。

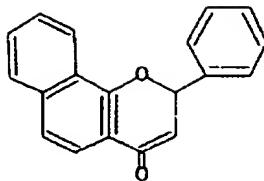
【0180】第11の実施例の素子よりも発光強度が高いのは、陽極と有機発光層との間に正孔輸送層を設け、また、陰極と有機発光層との間に電子輸送層を設けていたためである。これにより、有機発光層へのキャリアの注入効率が向上するため、発光効率も向上したものと思われる。

【0181】なお、正孔輸送層の材料および電子輸送層の材料は、この実施例に挙げた材料に限定されるものではなく、上述の各実施例で挙げている材料を用いることができる。

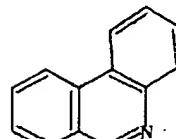
【0182】また、この発明において、ベンゾイル基を含まない燐光物質で、燐光発光強度がベンゾフェノンよりも強く、上述した実施例で用いられた希土類錯体の三重項準位よりも高い三重項準位を有する材料である、以下(17)式で示されるα-ナフトフラボン(三重項準位21740cm⁻¹、燐光発光強度：ベンゾフェノンの35倍)および、以下(18)式で示されるフェナントリジン(三重項準位21980cm⁻¹、燐光発光強度：ベンゾフェノンの5倍)を、有機発光層の材料である燐光物質として用いてみる。

【0183】

【化31】



----- (17)



----- (18)

【0184】これらの材料を用いて有機EL素子を形成するにあたり、有機発光層の形成の際、安定した蒸着膜を得ることができなかった。これにより、形成された素子から発光も得られなかった。よって、真空蒸着法などの蒸着法を用いて有機発光層を形成する場合には、成膜性の低いこれらの材料を用いることはできない。しかしながら、スピンドルコート法等によって、ポリビニルカルバゾール等のポリマー中にこれらの材料を分散させて薄膜を形成すれば、膜質のよい有機発光層を得ることができると考えられる。そして、このように膜質のよい有機発光層が得られれば、上記のα-ナフトフラボンおよびフェナントリジンを用いた有機EL素子においても、発光が得られることが期待される。

【0185】

【発明の効果】上述した説明から明らかなように、この発明の発光用材料によれば、ベンゾフェノンの燐光発光強度以上の燐光発光強度を有する燐光物質と希土類錯体とを具えている。そして、燐光物質は、希土類錯体の配位子の三重項準位以上の三重項準位を有する物質である。

【0186】よって、この発光用材料を有機EL素子の有機発光層の材料として用いれば、陰極と陽極とから注入されたキャリアの再結合によって発生する三重項励起子のエネルギーを、燐光物質の三重項準位以下である希土類錯体の三重項準位へ移すことができる。そして、移動したエネルギーを希土類錯体中の希土類イオンの発光として取り出すことができる。また、ベンゾフェノンの燐光発光強度以上の燐光発光強度を有する燐光物質を用いれば、有機EL素子として十分な強度の発光を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の実施の形態および第1の実施例の説明に供する、有機EL素子の概略的な断面図である。

【図2】実施の形態および第8の実施例の説明に供する、有機EL素子の概略的な断面図である。

【図3】実施の形態および第10の実施例の説明に供する、有機EL素子の概略的な断面図である。

【図4】実施の形態および第11の実施例の説明に供す

る、有機EL素子の概略的な断面図である。

【図5】実施の形態および第9の実施例の説明に供する、有機EL素子の概略的な断面図である。

【図6】第1の実施例の有機EL素子の発光スペクトル特性図である。

【図7】第1の実施例の有機EL素子の説明に供する、TPAFの光励起スペクトル特性図である。

【符号の説明】

10：有機EL素子、第1実施例の有機EL素子

11：ガラス基板

13：陽極

15：有機発光層

17：陰極

19：正孔輸送層

20：有機EL素子、第8の実施例の有機EL素子

21：電子輸送層

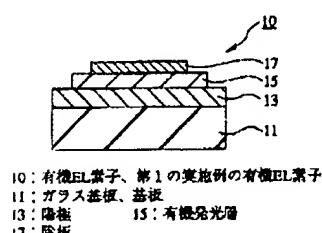
23：発光物質層

30：有機EL素子、第10の実施例の有機EL素子

40：有機EL素子、第11の実施例の有機EL素子

50：有機EL素子、第9の実施例の有機EL素子

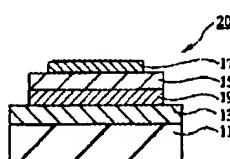
【図1】



10：有機EL素子、第1の実施例の有機EL素子
11：ガラス基板
13：陽極
15：有機発光層
17：陰極
19：正孔輸送層

実施の形態および第1の実施例の説明図

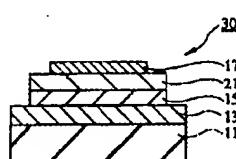
【図2】



19：正孔輸送層
20：有機EL素子、第8の実施例の有機EL素子

実施の形態および第8の実施例の説明図

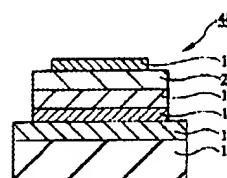
【図3】



21：電子輸送層
30：有機EL素子、第10の実施例の有機EL素子

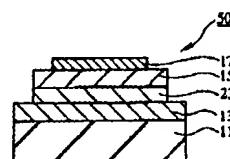
実施の形態および第10の実施例の説明図

【図4】



40：有機EL素子、第11の実施例の有機EL素子
実施の形態および第11の実施例の説明図

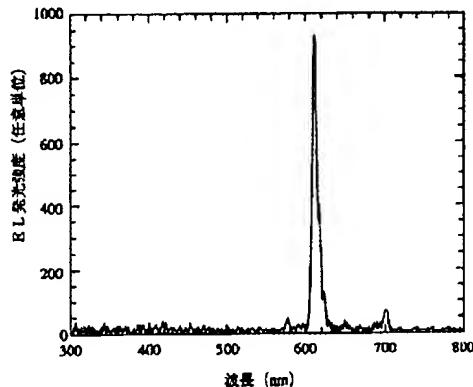
【図5】



23：発光物質層
50：有機EL素子、第9の実施例の有機EL素子

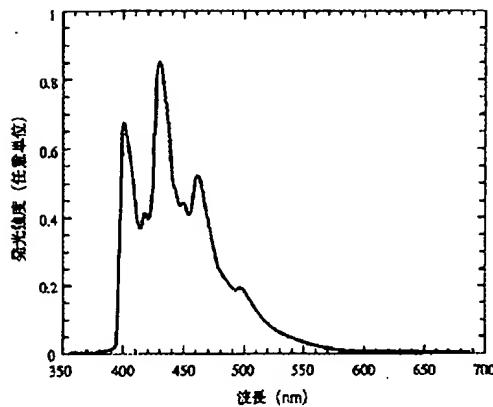
実施の形態および第9の実施例の説明図

【図6】



第1の実施例の素子の発光スペクトル特性図

【図7】



TPPの光励起スペクトル特性図